

# IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hirokuni SHIRONO et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/06507 INTERNATIONAL FILING DATE: September 22, 2000

FOR: SURFACE-MODIFIED FINE SILICA POWDER AND USE THEREOF

# **REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119** AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

**Assistant Commissioner for Patents** Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

**COUNTRY** 

APPLICATION NO

DAY/MONTH/YEAR

Japan 11-268565

22 September 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP00/06507.

> Respectfully submitted, OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.

22850

(703) 413-3000 Fax No. (703) 413-2220 (OSMMN 1/97)

Norman F. Oblon Attorney of Record Registration No. 24,618

Surinder Sachar

Registration No. 34,423

		•
		•
		•
		• •

PCT/JP00/06507

19.10.00

FJU

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 0 6 NOV 2000

別紙添付の曹類に記載されている事項は下記の出願書類は配載されてPCTいる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application: 1

H

1999年 9月22日

出 願 番 号 Application Number:

平成11年特許願第268565号

出 願 人 Applicant (s):

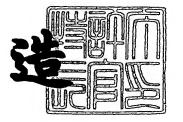
日本アエロジル株式会社

# PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月 6日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Patent Office 及川耕



【書類名】

特許願

【整理番号】

MJP3095

【提出日】

平成11年 9月22日

【あて先】

特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】

C01B 33/00

D21H 19/00

【発明の名称】

表面改質シリカ微粉末とそのインク受容層形成材料およ

び印刷材

【発明者】

【住所又は居所】

三重県四日市市三田町3番地 日本アエロジル株式会社

四日市工場内

【氏名】

城野 博州

【発明者】

【住所又は居所】

三重県四日市市三田町3番地 日本アエロジル株式会社

四日市工場内

【氏名】

室田 正道

【発明者】

【住所又は居所】

三重県四日市市三田町3番地 日本アエロジル株式会社

四日市工場内

【氏名】

天野 裕貴

【特許出願人】

【識別番号】

390018740

【住所又は居所】

東京都新宿区西新宿2丁目3番1号

【氏名又は名称】

日本アエロジル株式会社

【代表者】

西川 章

【代理人】

【識別番号】

100081086

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビ

ル7階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 大家 邦久

【代理人】

【識別番号】 100088719

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビ

ル7階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 博史

【連絡先】

03 - 3669 - 7714

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043731

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9806009

【プルーフの要否】

要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

表面改質シリカ微粉末とそのインク受容層形成材料および印

刷材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量が15wt%以上であることを特徴とする表面改質シリカ微粉体。

【請求項2】 親水性であってベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量が15wt%以上であり、印刷材のインク受容層の材料として用いられることを特徴とする表面改質シリカ微粉末。

【請求項3】 アミノ基含有シランカップリング剤によって表面改質されたシリカ微粉末であり、親水性であって、ベンゼンスルホン酸ナトリウム吸着量が15~60wt%、および表面改質処理後の全窒素量が0.3~1.0wt%であり、印刷材のインク受容層の材料として用いられる請求項1または2の表面改質シリカ微粉末。

【請求項4】 BET法による比表面積が200~400m²/gの気相法によって製造されたシリカ微粉末であり、該シリカ微粉末100gに対して1種または2種以上のアミノ基含有シランカップリング剤を30mmol以上用いて乾式下で表面改質することにより、親水性であってベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量を15wt%以上としたことを特徴とする表面改質シリカ微粉体。

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載の表面改質シリカ微粉体5~30wt%を混合したことを特徴とするインク受容層形成材料。

【請求項6】 請求項5のインク受容層形成液を表面に塗布したことを特徴とするインクジェット用印刷材。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】

本発明は、インクジェットによる印刷において、優れた印刷効果が得られるインク受容層の材料として好適な表面改質シリカ微粉末およびその形成液ないし印刷材料に関する。より詳しくは、ベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量を指標

とし、この吸着量を一定水準以上に高めることによってインクジェット印刷において優れた印刷効果を得ることができるようにした表面改質シリカ微粉末、およびそのインク受容層への応用に関する。

[0002]

【従来技術】

電子機器等のプリンターに用いる記録紙などには、印刷面でのインクの乗り(明瞭性および定着性)を高めるためにインク受容層が表面にコーティングされており、このインク受容層の材料として、インクが滲まず定着性の良い材料が用いられており、シリカ微粉末もその材料の一つに用いられている。一方、最近普及しているインクジェットによるプリンターを用いた場合、印刷の際に、記録紙の表面にインクの滲等を生じる場合があり、その改善が求められている。

[0003]

従来、シリカ微粉末について種々の表面改質処理方法が知られているが、インクジェットによる印刷に対して、表面改質に関する特定の指標を基にしてその印刷効果を改善することは知られていない。このため、表面改質処理したシリカ微粉末でも、その処理方法が適切でないものは、これをインク受容層に用いてもインクジェット印刷に対して十分な改善効果が得られない。

[0004]

【発明の解決課題】

本発明は、このような従来の問題を解決したものであり、シリカ微粉末について、ベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量を指標とし、その吸着量を一定水準以上に高めることにより、インクジェットに対するインク受容層材料として好適な表面改質シリカ微粉末としたものである。

[0005]

【課題を解決する手段】

すなわち、本発明は以下の表面改質シリカ微粉末およびそのインク受容層形成 液、ないし印刷材料に関する。

(1) ベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量が15wt%以上であることを特徴とする表面改質シリカ微粉体。

- (2) 親水性であってベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量が1 5 wt%以上であり、印刷材のインク受容層の材料として用いられることを特徴とする表面改質シリカ微粉末。
- (3) アミノ基含有シランカップリング剤によって表面改質されたシリカ微粉末であり、親水性であって、ベンゼンスルホン酸ナトリウム吸着量が15~60wt%、および表面改質処理後の全窒素量が0.3~1.0wt%であり、印刷材のインク受容層の材料として用いられる上記(1)または(2)の表面改質シリカ微粉末。
- (4) BET法による比表面積が200~400m²/gの気相法によって製造されたシリカ微粉末であり、該シリカ微粉末100gに対して1種または2種以上のアミノ基含有シランカップリング剤を30mmol以上用いて乾式下で表面改質することにより、親水性であってベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量を15wt%以上としたことを特徴とする表面改質シリカ微粉体。
- (5)上記(1) $\sim$ (4)のいずれかに記載の表面改質シリカ微粉体  $5\sim3$  O wt%を混合したことを特徴とするインク受容層形成材料。
- (6)上記(5)のインク受容層形成液を表面に塗布したことを特徴とするインクジェット用印刷材。

[0006]

# 【発明の実施態様】

以下、本発明を実施態様に基づいて詳細に説明する。

本発明の表面改質シリカ微粉末は、ベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量が 15wt%以上のものであり、具体的には、アミノ基含有シランカップリング剤に よって表面改質されたシリカ微粉末であり、ベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量が 15~60wt%であって、表面改質処理後の全窒素量が 0.3~1.0wt% であり、親水性を有し、インク受容層の材料として用いることにより、インクジェットによる印刷において優れた印刷効果を得ることができるものである。

[0007]

表面改質シリカ微粉末のベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量が15wt%未満のものは、これをインク受容層に配合したときに、インクの滲み等を十分に防止することができない。なお、表面改質処理後の全窒素量が0.3wt%未満であ

るとベンゼンスルホン酸ナトリウムに対する吸着能が低く、15wt%以上の吸着量を得られないので、この全窒素量は0.3wt%以上が適当である。一方、表面改質処理によってシリカ表面に導入されるアミノ基の量は種々の条件から限界があり、全窒素量として概ね1wt%程度であり、このときベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量は概ね60wt%程度である。

# [0008]

本発明の表面改質シリカは、好ましくは親水性である。印刷用紙の表面に塗布されるインク受容層がアルコール溶液のスラリー等の水系材料によって形成される場合、親水性のシリカはこの水系材料に均一に分散することができるので良好なインク受容層を形成することができる。シリカが疎水性であると、このような水系材料に対する分散性が悪く、好ましいインク受容層を形成することができない。

#### [0009]

本発明の表面改質シリカ微粉末は、好ましくは、気相法によって製造されたシリカ微粉末が用いられる。湿式法で得たシリカは凝集粒子が大きく乾式下で粒子表面を均一にアミノシランで表面改質することが困難であり、この結果、ベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量が低くなる。またインク受容層を形成したときに透明感が出ないので好ましくない。

気相法の製造例としては、四塩化ケイ素を原料とした火炎加水分解法などが知られている。気相法によって製造されたシリカとしては例えば、日本アエロジル社製品(商品名:Aerosi1200、Aerosi1200CF、Aerosi1300、Aerosi1300CF、Aerosi1380、Aerosi1380S)、キャボット社製品(商品名:キャボジル)、ワッカー社製品(商品名:HDK)、トクヤマ社製品(商品名:レオロシール)などがある。

#### [0010]

上記シリカ微粉末はBET法による比表面積が200以上、好ましぐは200~400m²/gのものが適当である。この比表面積が200m²/g未満であると、アミノシランを用いた表面改質の際に単位表面積当たりのアミノ基導入量が制限され、処理後の窒素量は0.3 wt%以下となり、このアミノ基に吸着するベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量が15 wt%に満たない。なお、この比表面積が4

○○m<sup>2</sup>/gを上回る気相法シリカ微粉末は現状では商業生産されていないので入手が困難であり、またBET比表面積があまり大きくてもアミノ基の導入量には自ずと限られるので、シリカの粒度はBET比表面積 2 ○○~4 ○○m<sup>2</sup>/gのものが適当である。

# [0011]

気相法によって製造されたシリカ微粉末はその表面に水酸基が存在しており、アニオンに対する吸着能を有するがその吸着能は低く、表面改質しないシリカ微粉末のベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量は3~13wt%程度である。そこで、本発明では、シリカ表面にカチオニック物質であるアミノ基を導入することによって、アニオニック物質であるベンゼンスルホン酸ナトリウムに対する吸着性能を向上させる。導入するアミノ基は、1級アミン、2級アミン、3級アミンまたは4級アンモニウム塩のいずれかを一つ以上持つものであれば良く、このようなアミノ基含有シランカップリング剤としては、例えば、アアミノプロピルトリメトキシシラン、アー(2アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、アー(2アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、Nーフェニルーアアミノプロピルトリメトキシシラン、Nーフェニルーアアミノプロピルトリメトキシシラン、Nーフェニルーアアミノプロピルトリストキシシン、Nーフェニルーアフェールが関係が用いられる。これらのアミノ基含有シランカップリング剤を1種または2種以上を用いることができる。

#### [0012]

上記アミノ基含有シランカップリング剤の使用量は、上記比表面積のシリカ微粉末100gに対して30ミリモル(ie.30mmol/100g)以上が適当である。アミノ基含有シランカップリング剤の使用量がこれより少ないと、表面改質シリカの窒素量が0.3wt%未満となり、ベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量が15wt%に満たないものになる。なお、このアミノ基含有シランカップリング剤の使用量が30mmol/100g以上の場合でも、反応するシラノールはシリカ表面の単位面積当たりの個数がほぼ一定であることと、被覆されるアルキル基の立体障害のために導入されるアミノ基量は限られる。因みに、表面改質後の窒素量はシリカの比

表面積が大きくても概ね1wt%程度である。

[0013]

上記アミノ基含有シランカップリング剤による表面処理は乾式で行うのが好ましい。従来、水中でシリカを分散させながらアミノシランを滴下して表面処理する方法が知られているが(色材協会誌55 [9] 630-636,1986)、このような湿式法では、気相法で製造したシリカを用いた場合、増粘性が極めて高いためにシリカを水中に高濃度で分散させることができず、均一に表面処理されない場合がある。また、湿式処理では表面処理後に乾燥する必要があるので処理工程が煩雑である。さらに、乾燥の際にシリカ粒子間で毛細管圧による凝集が起こり易く、解砕等を必要とする場合があり経済的ではない。なお、乾式処理でも疎水化剤を使用する処理方法では、表面処理されたシリカは疎水性を示すために水中に分散できず、水系材料からなるインク受容層には適さない。

# [0014]

上記表面改質シリカ微粉体をアルコールなど混合してシリカスラリーとすることによりインク受容層形成液を得ることができる。この液のシリカ濃度は5~3 Owt%が適当である。表面改質シリカが3wt%より少なくと、これを添加した効果が乏しく、また3Owt%を上回るとスラリーの粘性が高くなり、液を均一に塗布するのに適さない。このインク受容層を記録紙など印刷用紙等の表面に塗布することにより、インクジェット用として好適な印刷材を得ることができる。

[0015]

#### 【実施例および比較例】

以下、本発明の実施例を比較例と共に示す。なお、本実施例および比較例においてベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量、窒素量、親水性は次の方法によって測定した。

[0016]

# (イ)ベンゼンスルホン酸ナトリウム吸着量の測定

ベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 (2.5 mmol/g) をビーカー (100 ml) に入れ、 撹拌子を入れてスターラーの上で撹拌しながら表面改質シリカ 2 g を秤量して、 この水溶液に分散させる。 5 分間撹拌した後にフィルター  $(0.45 \, \mu \, \text{m})$  を装着した シリンジで溶液を濾過する。この濾過液(1ml以上)をガラス製サンプル瓶(4ml容量)にサンプリングし、メスピペットで1mlを正確に採取し、メスフラスコに入れ純水で100mlに希釈する。次に、分光光度計(V-570日本分光社製品)を用いて純水で100wt%に調整した石英セル(10mm容量)を使い、レファレンス側に純水、サンプル側に希釈液を入れ、所定の波長(220.8nm)で透過率を測定する。この透過率に基づいて次式に従って吸着率乙を算出し、これを百分率換算して吸着量とする。

Y = -0.04321 n (X) + 0.1976, Z = 0.025 - Y

(Y:サンプル液中のベンゼンスルホン酸ナトリウム濃度mmol、X:透過率、Z:吸着率mmol)

[0017]

# (ロ)窒素量の測定

試料を高温酸化し、生成したNOxを更にオゾンと反応させて励起状態とし、 この励起状態から基底状態になるときに発生した光を測定する方法で行った。なお、機器は全窒素分析装置(三菱化学社製品:TN-10)を用いた。

# (ハ)親水性の評価

水に表面改質シリカが分散する状態によって評価する。具体的には、約2gの表面改質シリカをビーカー(300ml容量)に入れ、純水を約100mlを添加し、マグネチックスターラーで1分間撹拌してシリカ粉体が水中に浮遊するものを親水性とする。

[0018]

#### 実施例1

比表面積 (BET) 3 8 0  $\text{m}^2/\text{g}$ の気相法シリカ (商品名 Aerosil 380S) 1 0 0 gをミキサーに入れ、窒素雰囲気下、撹拌しながら、このシリカ微粉末に、 $\gamma$  - (2 ア ミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン:商品名 SH6020:東V- ダ ウコ-こン V- V-

[0019]

# 実施例2

比表面積(BET)  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ の気相法シリカ(商品名 Aerosil 200CF) 100 gを用い、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン(商品名 KBE903:信越化学社製品)を 32 mmol/100 g用いた他は実施例 1 と同様にして表面改質シリカ微粉体を調製した。このシリカ微粉末のベンゼンスルホン酸ナトリウム吸着量は 16.2 w t % であった。また、この表面改質シリカは親水性を示し、その窒素量は 0.32 w t % であった。

[0020]

# 実施例3

比表面積(BET) 3 0 0 m²/gの気相法シリカ(商品名 Aerosil 300) 1 0 0 gを用い、 ァーアミノプロピルトリエトキシシラン(商品名 KBE903:信越化学社製品) 2 0 mol/100gおよびァー(2アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(商品名 SH6020:東レ・ダウコーニング・シリコーン社製品) 2 0 mmol/100gを同時に滴下した他は実施例1と同様にして表面改質シリカ微粉体を調製した。このシリカ微粉末のベンゼンスルホン酸ナトリウム吸着量は3 8 wt%であった。また、この表面改質シリカは親水性を示し、その窒素量は0.6 8 wt%であった。

[0021]

# 比較例1

比表面積(BET) 3 8 0  $\text{m}^2/\text{g}$ の気相法シリカ(商品名 Aerosil 380S) 1 0 0 gに対する  $\gamma$  - (2 アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン(商品名 SH6020:  $\text{東}\nu\cdot\text{s}^{\text{**}}$  ウ3 -2  $\text{y}^{\text{**}}$  v3 y3 y4 y5 y5 y5 y5 y7 y7 y7 y7 y7 y8 y9 y9 y1 y2 y3 y4 y5 y5 y7 y7 y7 y7 y9 y7 y8 y9  $\text$ 

[0022]

# 比較例2

比表面積(BET) 2 0 0  $m^2$ /gの気相法シリカ(商品名 Aerosil 200CF) 1 0 0 gに対する  $\gamma$  アミノプロピルトリエトキシシラン(商品名 KBE903:信越化学社製品)の滴

下量を28 mmol/100gとした他は実施例2と同様にして表面改質シリカ微粉体を調製した。このシリカ微粉末のベンゼンスルホン酸ナトリウム吸着量は11wt%であった。また、この表面改質シリカは親水性を示し、その窒素量は0.18wt%であった。

[0023]

# 比較例3

[0024]

# 比較例4

比表面積 (BET)  $200 \text{m}^2/\text{g}$ の気相法シリカ (商品名 Aerosil 200CF)を100 g用い、これに滴下するアミノシランを、 $\gamma$  アミノプロピルトリエトキシシラン (商品名 KBE903: 信越化学社製品) 30 mmol/100 gおよびヘキサメチルジシラザン 5 mm ol/100 gとした他は実施例 1 と同様にして表面改質シリカ微粉体を調製した。この表面改質シリカは疎水性を示し、ベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量は測定できなかった。また、このシリカ微粉末の窒素量は0.22 wt%であった。

[0025]

# 比較例 5

比表面積(BET)  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ の気相法シリカ(商品名 Aerosil 150)を100 g用い、これに滴下するアミノシランの量を、 $\gamma - (2 \text{ P} \text{ミ} \text{ J} \text{ エチル}) \text{ P} \text{ミ} \text{ J} \text{ T} \text$ 

[0026]

# 実施例4

実施例 1 で調製した表面改質シリカ微粉末 2 5 部を用い、これをポリビニルアルコール (PVA:220:クラレ社製品) 1 0 部、水 7 0 部、酢酸 5 部の溶液中に湿式ジェットミルで分散してシリカスラリー溶液を調製した。この溶液の p H は 4 . 5 を示した。また粘度は、湿度 2 2  $\mathbb C$  および剪断速度 0 . 1 5  $\mathbb C$  1 0 0 /secで、 1  $\mathbb C$  1 5  $\mathbb C$   $\mathbb C$ 

このシリカスラリー溶液について、シリカ濃度13wt%、ポリビニルアルコール濃度10wt%になるように水とポリビニルアルコールを加え、ホモジナイザーで分散してインク受容層形成液を製造した。この形成液をバーコーター法によりインクジェット用ノンコート紙(IJ-L 三菱製紙社製品)に乾燥後の膜厚が8μmになるように塗布した。この用紙にカラーインクジェットプリンター(キャノン社製品 BJF-600)を使って印字を行ったところ、塗膜の割れもなく、またインクの滲みも無かった。

[0027]

# 比較例 5

比較例3で調製した表面改質シリカ部粉末25部を用いた他は実施例4と同様にしてシリカスラリー溶液を調製した。この溶液のpHは3.9を示し、また粘度は、実施例4と同様の方法で測定したところ40~160mPa·sであった。更に、このスラリーに、シリカ濃度13wt%、ポリビニルアルコール濃度10wt%になるように水とポリビニルアルコールを加え、ホモジナイザーで分散してインク受容層形成液を製造した。この形成液を実施例4と同様に塗布した用紙について実施例4と同様の印字試験を行ったところ、塗膜の割れはなかったが、インキの滲みが観察された。

[0028]

#### 【発明の効果】

本発明の表面改質シリカ微粉末は、インク受容層に配合して使用した場合、インクジェット印刷においてインクの滲みや塗膜の割れ等を生じることがなく、優れた印刷効果を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インクジェットによる印刷でもインクの滲や塗膜割れのない優れた印刷効果が得られるインク受容層を形成する表面改質シリカ微粉末等を提供する。

【解決手段】 アミノ基含有シランカップリング剤によって表面改質されたシリカ微粉末であり、親水性を有し、ベンゼンスルホン酸ナトリウム吸着量が15~60wt%、表面改質処理後の全窒素量が0.3~1.0wt%であり、印刷材のインク受容層の材料として用いられる表面改質シリカ微粉末。

【選択図】 なし

# 認定・付加情報

特許出願の番号

平成11年 特許願 第268565号

受付番号

59900922901

書類名

特許願

担当官

東海 明美

7069

作成日

平成11年 9月28日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

390018740

【住所又は居所】

東京都新宿区西新宿2丁目3番1号

【氏名又は名称】

日本アエロジル株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100081086

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口

第2ビル7階 大家特許事務所

【氏名又は名称】

大家 邦久

【代理人】

【識別番号】

100088719

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口

第2ビル7階 大家特許事務所

【氏名又は名称】

千葉 博史

# 出願人履歴情報

識別番号

[390018740]

1. 変更年月日 1995年 8月 1日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都新宿区西新宿2丁目3番1号

氏 名 日本アエロジル株式会社